

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-180

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)1月5日

C 09 D 11/02

103  
PTF

8416-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 カーボンブラックを使用した黒色インキの調色方法

⑯ 特 願 昭62-155996

⑰ 出 願 昭62(1987)6月22日

⑱ 発 明 者 鈴木 康 之 大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

⑲ 発 明 者 藤 田 平 大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

⑲ 発 明 者 伊 藤 啓 祐 大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

⑳ 出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地

㉑ 代 理 人 弁理士 諸石 光熙 外1名

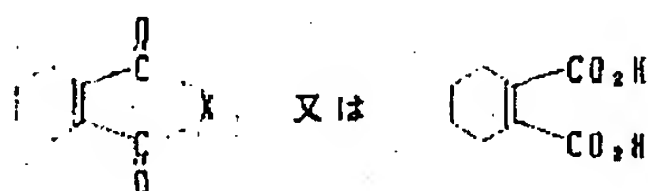
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

カーボンブラックを使用した黒色インキの調色方法

## 2. 特許請求の範囲

フタル酸及び／又はその誘導体、尿素、銅又はその化合物を触媒の存在下、有機溶剤中で、下記一般式



(式中、XはH、>NH、>NCH<sub>2</sub>OH、>NR (Rはアルキル基、アリル基又はアラルキル基を表す)、>NCH<sub>2</sub>Y (Yはフェニル基又はその誘導体、ナフレン環又はその誘導体、フタロシアニン環又はその誘導体を表す))

で示される化合物の存在下に反応させて得られる銅フタロシアニン顔料を、カーボンブラックを使用した黒色インキの調色剤として用いることを特

徴とする黒色インキの調色方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## &lt;産業上の利用分野&gt;

本発明はカーボンブラックを使用した黒色インキの赤味色相を除くための調色方法に関するものである。

## &lt;従来技術&gt;

カーボンブラックは優れた性能を有する黒色顔料であり、黒色インキの製造に多く使用されている。しかしカーボンブラックは特有の赤味をもつ黒色であるため最終製品に暖色なイメージを与え嫌われる傾向にあり、通常銅フタロシアニンブルー、紺青、アルカリブルー、メチレンブルー等の青色顔料により調色が行われる。

## &lt;発明が解決しようとする問題点&gt;

紺青、アルカリブルー、メチレンブルーは色調の点では良好な顔料もあるが、いずれも堅牢度の乏しい顔料である。例えばアルカリブルーは赤味の青色で、良好な調色効果を示し、黒色インキの調色剤としてよく用いられているが堅牢度即ち耐

熱性、耐光性、耐有機溶剤性等が不良であり、更に高価である。

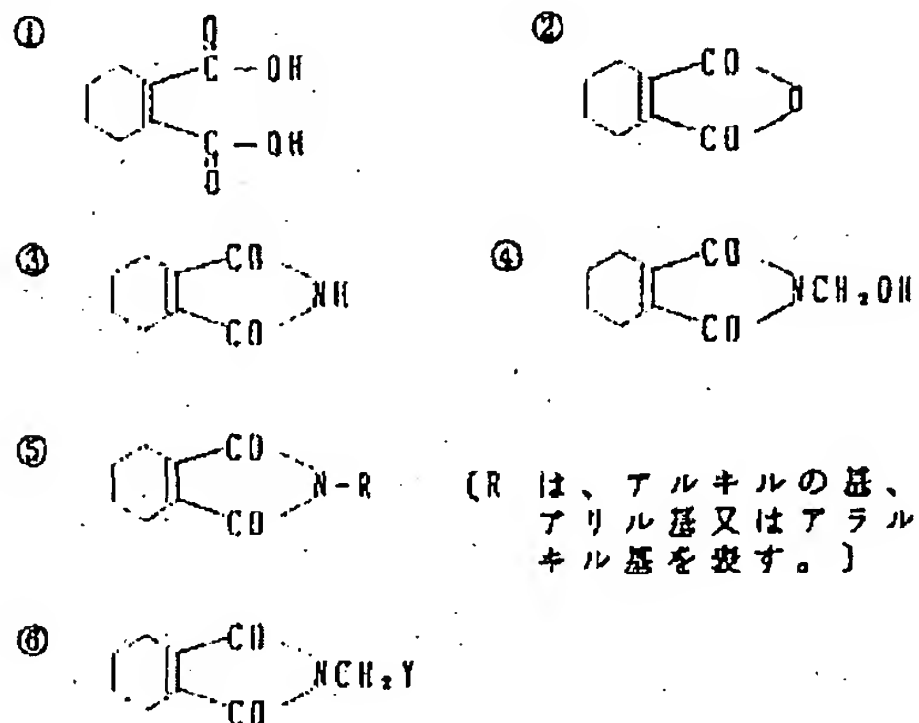
一方銅フタロシアニンブルーは極めて堅牢度の高い顔料であるが、インキ用に使用される銅フタロシアニンブルーは緑味鮮明な青色であるため、カーボンブラックの調色剤として黒色インキに使用すると、カーボンブラック特有の赤味は取り除かれるが、緑青味の深味のない黒となり調色効果に問題がある。

銅フタロシアニンブルーのごとき堅牢度を有し、アルカリブルーのごとき調色効果を示し、更に経済性にも優れた調色用青色顔料は今だに見出されていない。

<問題点を解決するための手段>

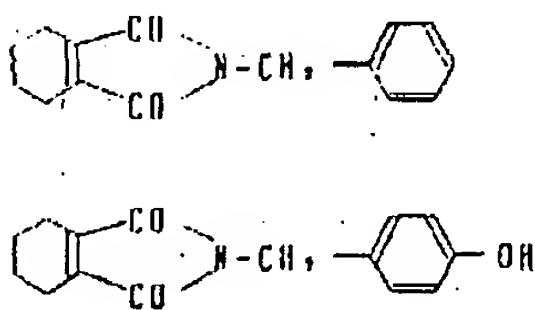
本発明者らは、これら従来のカーボンブラックを使用した黒色インキの調色用顔料の諸欠点を取り除くため種々検討した結果、特定の製法で得られる銅フタロシアニン顔料が調色用顔料として極めて優れた性能及び経済性を有することを見出し、本発明を完成したものである。

ことが重要である。

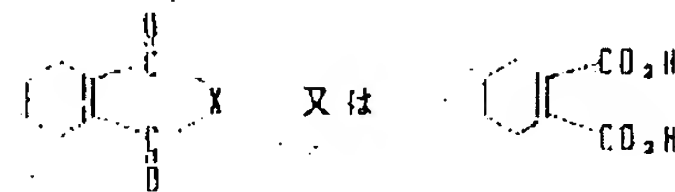


(Yはフェニル基又はその誘導体、ナフタレン環又はその誘導体、フタロシアニン環又はその誘導体を表す。)

具体的には下記の化合物が例示できる。



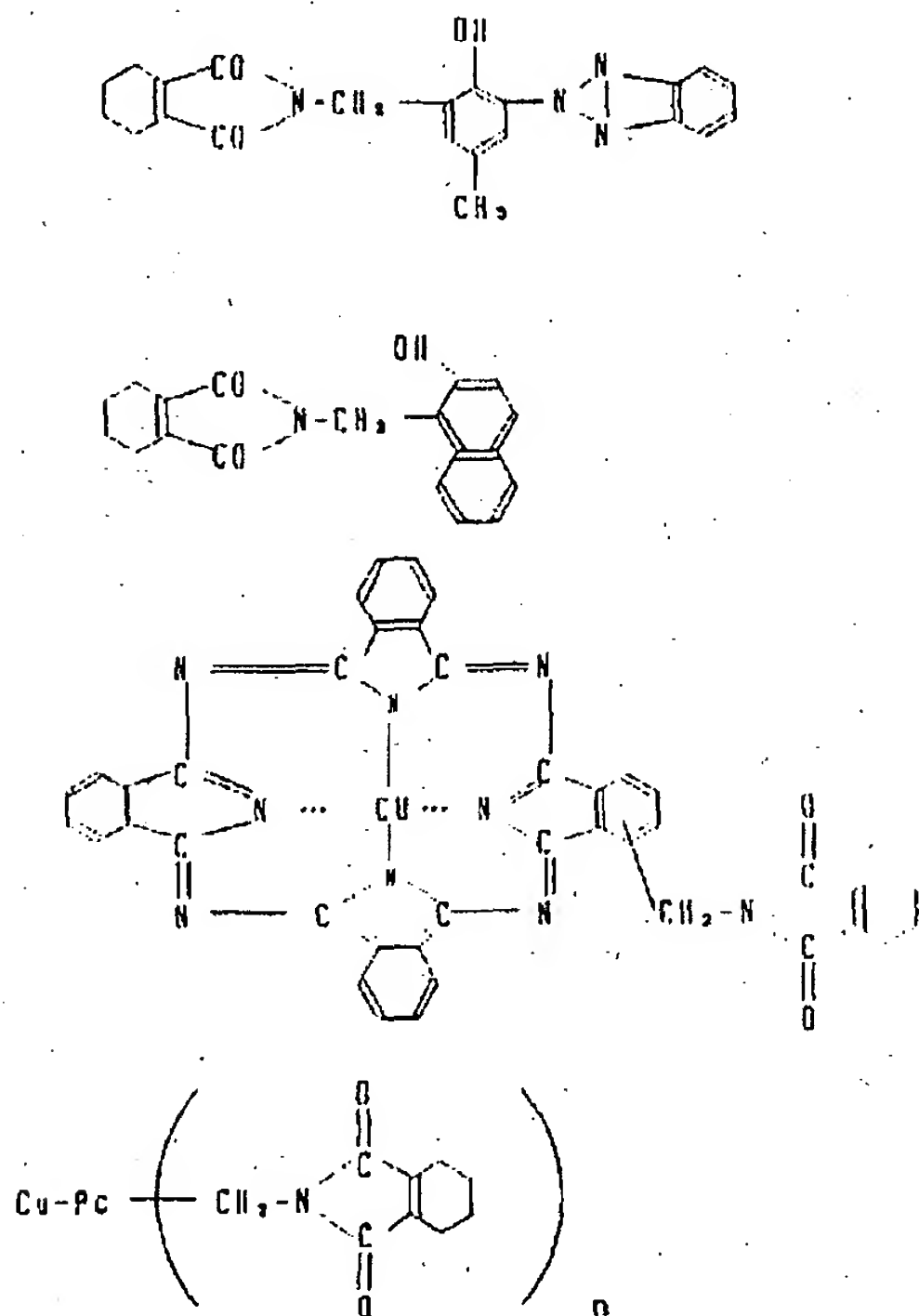
即ち、フタル酸及び／又はその誘導体、尿素、銅又はその化合物を触媒の存在下、有機溶剤中で、下記一般式



[式中、XはO、>NH、>NCH<sub>2</sub>OH、>NR (Rはアルキル基、アリル基又はアラルキル基を表す)、>NCH<sub>2</sub>Y (Yはフェニル基又はその誘導体、ナフタレン環又はその誘導体、フタロシアニン環又はその誘導体を表す)]

で示される化合物の存在下に反応させて得られる銅フタロシアニン顔料を、カーボンブラックを使用した黒色インキの調色剤として使用することを特徴とする新規な黒色インキの調色方法を提案するものである。

本発明で使用する銅フタロシアニン顔料の製法としては、通常の銅フタロシアニン合成法と同様な反応条件を適用することができるが、合成反応において以下に例示する様な化合物を共存させる



(Pcはフタロシアニン環を表す、n = 2 ~ 4)

これら化合物の使用量は、特に限定されるものではないが、通常フタル酸等に対して、1~30%重量比が好ましい。

本発明において使用するフタル酸及び又はその誘導体は銅フタロシアニン塩を形成しうるものであればよい。代表的な例としてはフタル酸塩、無水フタル酸、フタルイミド、フタルアミド酸及びその塩若しくはそのエステル、フタル酸エステル、フタロニトリル等をあげることができる。

又本発明において使用する銅及び又はその化合物としては通常の銅フタロシアニン合成の際使用されている銅化合物、例えば金属銅、第一銅又は第二銅のハロゲン化物、酸化銅、シアン化銅、硫酸銅、硝酸銅、リン酸銅、酢酸銅、砒化銅、水酸化銅などが挙げられる。添加量は1~1.3モル程度（対フタル酸）でよい。

また、本発明に使用される尿素について、その使用量はフタル酸及び／又はその誘導体4モルあたり4~40モル程度である。

本発明において使用される触媒としては、例え

ーボンブラックを使用した黒色インキとしては、新聞インキ、平版インキ、凸版インキ、凸版輪転インキ、ゴム凸版インキ、グラビアインキ、特殊グラビアインキ、ブリキ板インキ等があげられる。

本発明の銅フタロシアニン顔料を使用して黒色インキの調色を行う際の添加量としては、特に制限はなく、カーボンブラック特有の赤味色調が消え、かつ最終の黒インキとして所望の通性が発揮できる範囲であればよい。

本発明の銅フタロシアニン顔料の調色は、カーボンブラックをインキ用ベヒクル又はワニスに、ニーダー、3本ロール、ビーズミル等の分散機で分散させる際に同時に添加してもよいし、あらかじめ本発明の顔料を適当なベヒクル、ワニス等に分散させた加工顔料あるいはトナー等にしておき黒色インキに添加して調色してもよい。

#### <発明の効果>

本発明により得られる銅フタロシアニン顔料は、従来のインキ用銅フタロシアニン顔料やアルカリブルーよりも経済性に優れたものである。更に得

ばモリブデン酸アンモニウム、酸化モリブデン、リンモリブデン酸などのモリブデン化合物、四塩化チタン、チタン酸エステル等のチタン化合物、塩化ジルコニウム、炭酸ジルコニウム等のジルコニウム化合物、酸化アンチモン、酸化ヒ素、ホウ酸などが挙げられる。

本発明において使用される有機溶剤としては、通常の銅フタロシアニン合成反応において用いられるものであればよい。

本発明の合成反応における反応温度や、後処理方法等はいづれも通常の銅フタロシアニン合成における方法が適用できる。

本発明の合成方法によって得られる銅フタロシアニン顔料は、色相が従来のインキ用顔料とは異なり赤黒味の青でカーボンブラックを使用した黒色インキに対して、極めて良好な調色効果を示す。又堅牢度も優れ、さらに通常のインキ用顔料の様に、種々の製品化、微粒子化工程も不要であり、経済性も優れるものである。

本発明の銅フタロシアニン顔料が適用されるカ

られる顔料は深味のある赤黒味をおびた青色であり、黒色インキの調色剤として極めて好ましい色調である。

この様に合成反応において特定の化合物を添加、共存させるだけで得られる銅フタロシアニン顔料が黒色インキの調色剤として極めて好ましい性能・経済性を有することは正に驚くべきことである。

#### <実施例>

以下に実施例をあげる。

なお例中の部、%は重量基準、比表面積値はBET法による $\text{N}_2$ 気相吸着法を採用した。

#### 実施例-1

(顔料の合成)

無水フタル酸 592部、尿素 960部、塩化第一銅 105部、四塩化チタン80部、3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタルイミド30部をスルホラン4500部へ加え、攪拌下 180~190℃まで昇温し、同温度で5時間加熱した。次いで 100℃まで冷却し、あらかじめ60℃に保温した温水5000部を加える。次いで、反応マスを濾過し、濾過終了後、80℃の温

水5000部で洗浄する。その後、取出したウェットケーキを2%塩酸10000部に加え、60℃で1時間攪拌した後、濾過した。次いで、80℃の温水10000部で洗浄し、乾燥することにより、目的とする銅フタロシアニン顔料575部を得た。得られた化合物の純度は95%、比表面積70m<sup>2</sup>/gであった。

(粗製銅フタロシアニンブルーの合成)

上記合成例において、3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタルイミドを存在せずに反応を行い、同様な後処理を行って粗製銅フタロシアニン560部を得た。純度95%、比表面積25m<sup>2</sup>/gであった。

#### (黒色インキの調色)

##### ①カーボンブラック黒色インキの作成

顔料とインキ用ワニスを混合、3本ロールで分散、粗粒子が5μ以下になるまで混練した。更にインキ用ワニス、鉱物油で希釈調整し、下記組成の黒色インキを作成した。

カーボンブラック#32(三菱化成)	20%
平版インキ用ワニス	55%

黒色インキ90部、青色顔料インキ10部を混合、調色したインキを作成、R1印刷機で更紙(大昭和製紙製)に印刷し、調色効果をみるため、色相の比較を行った。

使用青色インキ	色相比較(目視判定)	調色効果
黒色インキのみ	S t	
No 1	赤味のない 深味のある黒	○(良好)
No 2	近似	×(不良)
No 3	深味のない 青緑味の黒	△
No 4	深味のある黒	○
No 5	深味のない 青緑味の黒	△

上記の通り本発明で得られる銅フタロシアニン顔料はアルカリブルーと同様な優れた調色効果を示す。

#### 実施例-2

ロジンフェノール樹脂	30%
アマニ油	40%
鉱物油	30%

鉱物油 25%

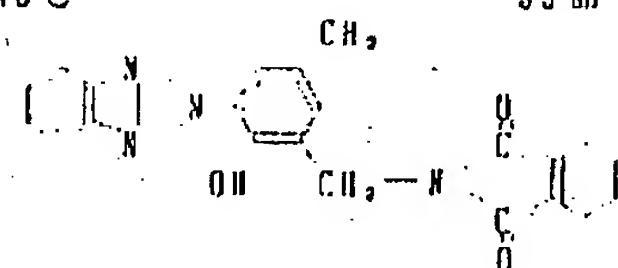
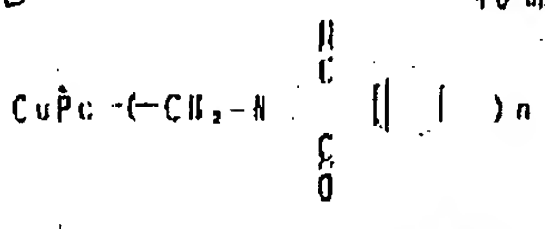
#### ②調色用青色顔料を用いたインキ作成

①と同様にして下記青色顔料についてインキを作成した。なおインキ組成は①黒色インキと同様であり、青色顔料20%のインキとした。

青色インキ	使用顔料	物性その他
No 1	本発明の銅フタロシアニン顔料	比表面積 70m <sup>2</sup> /g
No 2	粗製銅フタロシアニンブルー	比表面積 25m <sup>2</sup> /g
No 3	Smp. Cy. Blue GNR-0A	住友化学製、インキ用 銅フタロシアニンブルー、 比表面積 65m <sup>2</sup> /g
No 4	Reflux Blue R-50	ヘキスト社製、アルカリブルー
No 5	ミドリブルー	川藤顔料社製紺青

#### ③調色効果の比較

繰に共存させる化合物を代えて銅フタロシアニン顔料の合成を行った。

共存させる化合物	顔料の比表面積
No A 3, 4, 5, 6-テトラヒドロ 無水フタル酸 35部	73m <sup>2</sup> /g
No B N-ヒドロキシメチル 3, 4, 5, 6-テトラヒドロ フタルイミド 40部	85m <sup>2</sup> /g
No C  35部	70m <sup>2</sup> /g
No D  40部 n=1-4の混合物 CuPc: 銅フタロシアニン塩	85m <sup>2</sup> /g

得られた顔料を実施例-1と同様にして青色インキを作成、カーボンブラックを使用した黒色インキと混合、青色顔料で調色されていないカーボンブラック単独の黒色インキと色相を比較した。

化合物	青色顔料の配合率	色相	調色効果
No A	対カーボンブラック 20%	赤味のない 深味の黒	○
No B	5%	"	○
No C	10%	"	○
No D	5%	"	○

実施例-1と同様、本発明の銅フタロシアニン顔料は良好な調色効果を示した。

#### 実施例-3

実施例-1の顔料の合成において、有機溶剤をスルホランの代わりにN-メチルピロリドンとした場合、触媒を四塩化チタンの代わりにモリブデン酸アンモニウムとした場合、銅化合物

を塩化第一銅の代わりに臭化第一銅とした場合、いずれの場合でも同様な銅フタロシアニン顔料が得られ、それらはカーボンブラックを使用した黒色インキの調色において良好な効果を示した。

#### 実施例-4

実施例-1で得られた黒色インキと青色インキとを70%:30%の比率で混合し、調色インキを作成、R1印刷機で印刷を行い、下表の様に堅牢度を比較した。

浸ける出籍す

	耐光性	耐熱性	耐アルコール性
試験条件	フェーダー- 100Hrs照射 での変色	20℃30分 加熱時の 変色	エチルアルコール 浸漬24Hr での変色
使用 青色インキ No 1	○ (変色なし良好)	○	○
No 2	○	○	○
No 3	○	○	○
No 4	× (相当変色)	×	△
No 5	×	△	○

上記の通り本発明の顔料はアルカリブルーや紺青に比べ極めて堅牢度の優れた顔料である。